



⑪ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 198 07 501 C 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 J 3/24**  
B 01 J 20/26  
B 01 J 20/30  
// A61F 13/15, B65D  
65/38

②① Aktenzeichen: 198 07 501.4-43  
②② Anmeldetag: 21. 2. 98  
④③ Offenlegungstag: -  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 29. 7. 99

**DE 198 07 501 C 1**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② **Erfinder:**  
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;  
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;  
Stüven, Uwe, Dipl.-Ing., 65812 Bad Soden, DE;  
Engelhardt, Fritz, Dr., Chesapeake, Va., US; Daniel,  
Thomas, Dr., Chesapeake, Va., US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

EP 05 43 303 A  
EP 05 30 438 A  
EP 00 83 022 A

⑤④ **Verfahren zur Nachvernetzung von Hydrogelen mittels Borsäureestern**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ober-  
flächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer  
Oberflächennachvernetzungslösung besprüht und wäh-  
rend oder nach dem Aufsprühen durch Temperaturerhö-  
hung auf 50-250°C nachvernetzt und getrocknet werden,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer einen Ester  
der Borsäure mit einem zwei- oder mehrwertigen Alko-  
hol, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

**DE 198 07 501 C 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mittels Borsäureestern mehrwertiger Alkohole.

- 5 Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

- 10 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z. B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgeseihten Polymerpartikel.

- 15 Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

- 20 Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität. Diese ist zwar, was den chemischen Umsatz betrifft, erwünscht, birgt aber ein höheres toxikologisches Potential. Die Verarbeitung derartiger Vernetzer im Produktionsbetrieb erfordert besondere Schutzvorkehrungen, um den Anforderungen der geltenden Sicherheitsbestimmungen und der Arbeitsplatzhygiene gerecht zu werden. Darüber hinaus erscheint die Verwendung derartig modifizierter Polymere in Hygieneartikeln bedenklich.

- 25 Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hiernach bei Temperaturen von 120–250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur relativ langsam abläuft.

- 30 Somit bestand die Aufgabe darin, unter Verwendung relativ reaktionsträger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Verbindungen eine im Vergleich zum Stand der Technik ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe war so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herrschen wie bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

- 35 Überraschend wurde nun gefunden, daß Ester der Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen als Oberflächennachvernetzungsmittel gut geeignet sind. Diese Ester sind synthetisch leicht zugänglich durch Umsetzung von Borsäure oder Boroxid mit Alkohol.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer einen Ester der Borsäure mit einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

- 40 Unter einem Borsäureester versteht man eine Verbindung der Formel  $B(OR)_3$ . Borsäureester bilden sich bei der Reaktion von Borsäureanhydrid  $B_2O_3$  mit Alkoholen unter gleichzeitiger Bildung von Borsäure gemäß

- 45  $B_2O_3 + 3ROH \rightarrow B(OR)_3 + H_3BO_3$

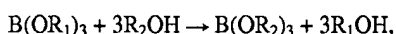
oder bei höherem Alkoholüberschuß gemäß

- 50  $B_2O_3 + 6ROH \rightarrow 2B(OR)_3 + 3H_2O$

oder durch die Reaktion von Borsäure mit Alkoholen bei gleichzeitiger Abtrennung des Wasser während der Veresterungsreaktion gemäß

- 55  $B(OH)_3 + 3ROH \rightarrow B(OR)_3 + 3H_2O$

Ebenso sind die höheren Ester der Borsäure durch Umesterungsreaktionen zugänglich:

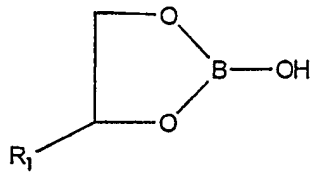


- 60 wobei der niedrigsiedendere Alkohol destillativ aus der Gemisch getrennt wird.

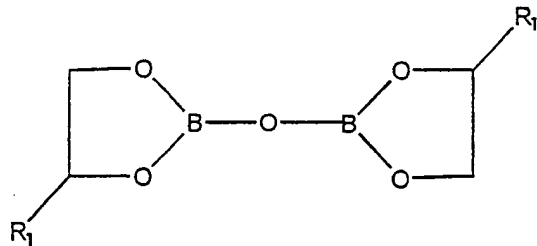
- Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren zur Oberflächennachvernetzung eingesetzten Borsäureester handelt es sich um Ester di- oder polyfunktioneller Alkohole. Bei Umsetzung der Borsäure oder des Borsäureanhydrids oder bei der Umesterungsreaktion mit bi- oder polyfunktionellen Alkoholen können sich auch cyclische Verbindungen oder Polyester bilden.

- 65 Betrachtet man die Reaktion von Ethylenglykol ( $R_1 = H$ ) oder Propandiol 1,2 ( $R_1 = CH_3$ ) so können sich folgende Borsäureester bilden:

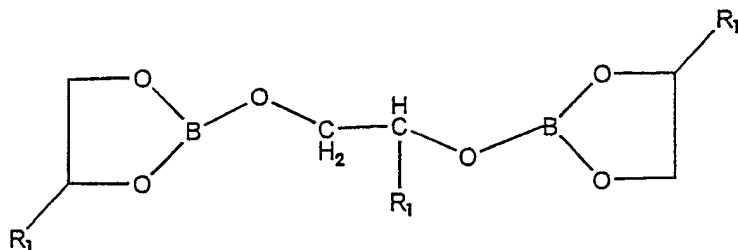
Im Unterschluß Alkohol bilden sich zunächst bevorzugt eine teilveresterte Borsäure wie z. B.



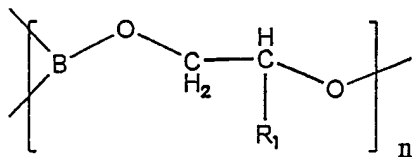
oder auch das entsprechende Anhydrid dieser Verbindungen:



Eine vollständige Veresterung führt bevorzugt zu folgenden Produkten:



daneben in geringerem Ausmaß zu zyklischen Verbindungen und Polyester mit folgender Wiederholungseinheit



Verwendet man hingegen andere di- oder polyfunktionellen Alkohole, so bilden sich die analogen Borsäureester.

Der Rest R1 steht für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die Temperatur zur Nachvernetzung beträgt bevorzugt 50–250°C, insbesondere zwischen 50–200°C, speziell zwischen 100–180°C.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Oberflächennachvernetzungslösung kann ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren und deren korrespondierende Anhydride verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß eine Lösung des Oberflächennachvernetzers auf das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern und Sprühmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, ®BEPEX-Mischer, ®NAUTA-Mischer, ®SHUGGI-Mischer oder ®PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z. B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrföfen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die Verweilzeit bei der bevorzugten Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner liegt bei 5 bis 90 Minuten, bevorzugt bei weniger als 30 Minuten, ganz besonders bevorzugt bei weniger als 10 Minuten.

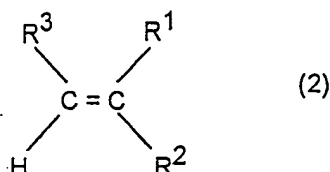
Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel, wie beispielsweise bestimmte Ester und Ketone eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung 10–90 Gew.-%, bevorzugt 30–70 Gew.-%, insbesondere 40–60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt

werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z. B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist die Verwendung folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol. Die Oberflächennachvernetzungslösung wird in einem Verhältnis von 1–20 Gew.-% bezogen auf die Polymermasse eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5–15 Gew.-% bezüglich Polymer. Der Vernetzer selbst wird dabei in einer Menge von 0,01–1,0 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Polymer verwendet.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001–10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z. B. Pentaerythritoltriallylether oder Trimethylolpropandiallylether).

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pffropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pffropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A-26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung.

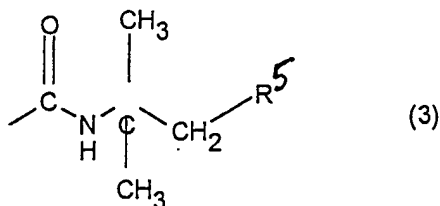
Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Desweiteren sind wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid geeignet. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel 2



worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup>-COOR<sup>4</sup>, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel 3



R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

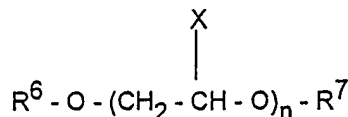
R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und

R<sup>5</sup> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol. Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Geeignete Pffropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pffropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



worin

$R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

$R^6$  und  $R^7$  bedeuten bevorzugt Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_2$ - $C_6$ )-Alkenyl oder Phenyl. Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Pfropfcopolymere. 5

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maieinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon. 10 15

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomerer und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, vorzugsweise ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. 20

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisation kann auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. 25

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden. Solche sind beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$  oder  $H_2O_2$ . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfid, Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen verwendet werden. Redoxsysteme enthalten als reduzierende Komponente im allgemeinen eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure oder Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind. 30

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden. 35

Die erhaltenen Gele werden zu 0–100 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, bevorzugt zu 25–100 mol%, und besonders bevorzugt zu 50–85 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. 40

Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt im Bereich 45–1000 µm, besonders bevorzugt bei 45–850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200–850 µm. 45

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Produkt hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien, und in Nonwovens. 50

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den im Stand der Technik bekannten, Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

#### Methoden:

##### 1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0.200 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm × 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min. Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch auswägen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird. 60

Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel – Blindwert – Einwaage Hydrogel) ÷ Einwaage Hydrogel 65

##### 2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi):

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den

# DE 198 07 501 C 1

als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche  
5 soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

10 Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$AUL[g/g] = (W_b - W_a)/W_s$$

wobei  $W_b$  die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist,

15  $W_a$  die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist,

$W_s$  die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Messzylinder und Abdeckplatte.

## Beispiele

20

### Herstellung von Borsäureestern

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 9 mol Ethylenglykol vorgelegt und 1 mol Borsäureanhydrid langsam zugegeben. Die Lösung wird bei 80°C 2 Stunden gerührt und das Ethylenglykol  
25 und Wasser bei reduziertem Druck destillativ abgetrennt. Beim Abkühlen bildet sich eine weiße, wachsartige Substanz.

#### Alternative:

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 4 mol Propandiol (1, 2) vorgelegt und 1 mol Borsäure zugegeben. Es wird bis zum Sieden erhitzt und das Wasser bei Normaldruck abdestilliert. Danach wird bei reduziertem Druck das überschüssige Propandiol (1, 2) abdestilliert. Man erhält ebenfalls eine beim Abkühlen  
30 wachsartige erstarrende, weiße Substanz.

Diese Borsäureester werden erfindungsgemäß zur Vernetzung von superabsorbierenden Polymeren eingesetzt. Die folgenden Beispielen verdeutlichen dabei die vernetzende Wirkung der Borsäureester

35

#### Beispiel 1:

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltrialylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von  
40 Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-% bez. auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

45 Dieses Grundpolymer (1 kg) wird im Loedige-Pflugscharmischer mit der in einem 2-Stufenprozeß mit der Oberflächennachvernetzungslösung besprüht.

Stufe 1: Zunächst wird eine Lösung des Borsäureesters aus Herstellbeispiel 1 (0,5 Gew.-% bezogen auf Grundpolymer) in dem Lösungsmittel Ethylenglykol (5 Gew.-% bezogen auf Grundpolymer) aufgesprüht.

50 Stufe 2: Anschließend wird die Temperatur des Heizmantels linear von 50°C auf 200°C gesteigert, und bei einer Produkttemperatur von 80–90°C wird zusätzlich 5 Gew.-% Wasser (bezogen auf auf Grundpolymer) aufgesprüht. Nach ca. 30 min ist der Prozess beendet, das Hydrogel wird nochmals gesiebt, um Klumpen zu entfernen und kann dann eingesetzt werden.

#### Beispiel 2:

55

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester gemäß Herstellbeispiel 1, 4,5 Gew.-% Propylenglykol, 4,5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min getrocknet.

60

#### Beispiel 3:

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester gemäß Herstellbeispiel 2, 4,5 Gew.-% Propylenglykol, 4,5 Gew.-% Wasser. Das feuchte  
65 Polymer wird dann bei 175°C für 60 min getrocknet.

## Beispiel 4:

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Telschig-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester gemäß Herstellbeispiel 2, 7 Gew.-% Methanol, und 3 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 150°C für 60 min getrocknet.

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten Polymere wurden getestet und die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

	C	R	C	AUL 0.3	psi	AUL 0.5	psi	AUL 0.7	psi
	[g/g]		[g/g]			[g/g]		[g/g]	
Beispiel 1	-	42		10		9		9	
Grundpolymer									
Beispiel 1		35		35		26		18	
Beispiel 2		37		34		20		14	
Beispiel 3		33		32		28		23	
Beispiel 4		29		30		27		25	

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, wobei der Vernetzer einen Ester der Borsäure mit einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionaler ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, oder eine organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder sauren Salze handelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein Gemisch von Wasser mit in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemischs der Alkoholgehalt dieser Lösung 10–90 Gew.-%, bevorzugt 30–70 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1–20 Gew.-%, insbesondere 2,5–15 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt wird.
9. Wasserabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

- Leerseite -